

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-162723

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.CI.

B32B 25/08

B32B 27/34

C08J 3/24

C08J 7/00

C08L 9/02

(21)Application number : 11-348875 (71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

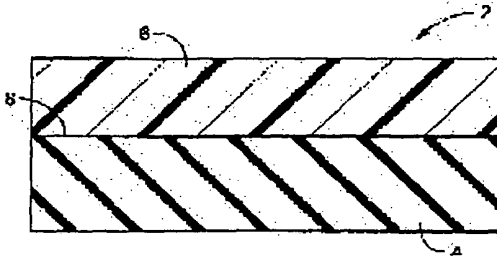
(22)Date of filing : 08.12.1999 (72)Inventor : SUZUKI JIYUNICHIROU  
SHINOHARA KOJI  
ITO HIROAKI  
TAGUCHI TAKEHIKO

(54) RUBBER/POLYAMIDE COMPOSITE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a rubber/polyamide composite by strongly and integrally bonding and fixing a rubber layer and a polyamide layer without interposing an adhesive between both layers.

SOLUTION: A rubber/polyamide composite is manufactured by molding a rubber composition containing at least a BR type rubber selected from butadiene rubber, a butadiene copolymer rubber and a modified butadiene rubber as a rubber component into a vulcanized molded article 4 having a desired shape and applying surface modifying treatment to the molded article and further bringing a predetermined polyamide 6 into contact with the treated surface 8 of the molded article 4 in a molten state to integrally bond and fix the same to the molded article.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-162723

(P2001-162723A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 25/08		B 3 2 B 25/08	4 F 0 7 0
27/34		27/34	4 F 0 7 3
C 0 8 J 3/24		C 0 8 J 3/24	Z 4 F 1 0 0
7/00	3 0 3	7/00	3 0 3 4 J 0 0 2
	3 0 4		3 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-348875

(22) 出願日 平成11年12月8日 (1999.12.8)

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市東三丁目1番地

(72) 発明者 鈴木 淳一郎

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 篠原 幸司

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 100078190

弁理士 中島 三千雄 (外2名)

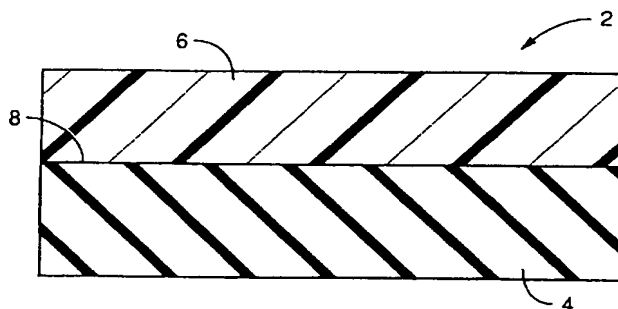
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム・ポリアミド複合体及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 ゴムとポリアミドとが一体的に接合・固着せしめられてなるゴム・ポリアミド複合体の製造方法にして、ゴムとポリアミドとを、それらの間に接着剤を介在せしめることなく、強固に接合・固着せしめることの出来る方法を提供する。

【解決手段】 ゴム成分として、ブタジエンゴム、ブタジエン共重合ゴム、又は変性ブタジエンゴムからなるBR系ゴムを少なくとも含むゴム組成物を用いて、所望形状の加硫成形品4を得た後、表面改質処理を施し、更にその処理された表面8に対して、所定のポリアミドを溶解状態にて接触せしめることにより、それらゴム4とポリアミド6とが一体的に接合・固着されてなるゴム・ポリアミド複合体2を形成した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム成分として、ブタジエンゴム、ブタジエン共重合ゴム、又は変性ブタジエンゴムからなるBR系ゴムを少なくとも含むゴム組成物を用いて、所望形状の加硫成形品を得た後、表面改質処理を施し、更にその処理された表面に対して、所定のポリアミドを熔融状態にて接触せしめることにより、それらゴムとポリアミドとを一体的に接合・固着せしめることを特徴とするゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項2】 前記ブタジエン共重合ゴムが、SBR、NBR、ABR、又はPBRである請求項1に記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項3】 前記変性ブタジエンゴムが、エポキシ若しくはエポキシ樹脂変性ポリブタジエン、マレイン酸若しくは無水マレイン酸変性ポリブタジエン、アクリル酸若しくはメタクリル酸変性ポリブタジエン、又はウレタン変性ポリブタジエンである請求項1又は請求項2に記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項4】 前記ゴム組成物中のゴム成分として、前記BR系ゴムと共に、該BR系ゴム以外の他のゴム材料が組み合わされて、用いられる請求項1乃至請求項3の何れかに記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項5】 前記ブタジエンゴム、ブタジエン共重合ゴム、又は変性ブタジエンゴムからなるBR系ゴムが、前記ゴム成分の全量の1重量%以上の割合において用いられる請求項1乃至請求項4の何れかに記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項6】 前記表面改質処理が、紫外線照射処理、プラズマ放電処理、コロナ放電処理、又はプラズマジェット処理である請求項1乃至請求項5の何れかに記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項7】 前記紫外線照射処理が、300nm以下のピーク波長を有する低圧紫外線ランプを用いて実施される請求項6に記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項8】 前記加硫成形品の表面改質処理された表面上に、前記ポリアミドが射出成形せしめられる請求項1乃至請求項7の何れかに記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項9】 ゴム成分として、ブタジエンゴム、ブタ

成するゴムとポリアミドとを、それらの間に接着剤を介在せしめることなく、強固に一体的に接合・固着することの出来る技術に関するものである。

## 【0002】

【背景技術】従来から、所定のゴムと樹脂とが一体的に接合せしめられて、固着されてなるゴム・樹脂複合体は、各種の分野において、広く用いられてきており、例えば、管状のゴムと樹脂とが互いに積層形成されてなるゴム・樹脂複合ホースや、ゴムホースと樹脂コネクタ、或いは樹脂ホースとゴムジョイントとの一体複合製品の他、近年、軽量化や低コスト化を有利に図り得る防振ゴムとして注目されてきている、これまでの金属製支持部材の代わりに樹脂製支持部材をゴムに取り付けてなるゴム・樹脂複合型の防振ゴム等が、それである。また、最近では、携帯電話といった防水性の要求される電化製品等において、互いに組み付けられた複数の樹脂部材間をゴム部材にてシールせしめてなる筐体部分としても、かかるゴム・樹脂複合体が使用されている。

【0003】ところで、そのようなゴム・樹脂複合体を製造するに際しては、一般に、先ず、所定の樹脂を用いて、複合体の樹脂部分としての樹脂成形品を形成し、次いで、その得られた樹脂成形品の所定表面に適当な接着剤を塗布せしめた後、かかる接着剤塗布面上に、複合体のゴム部分を与える未加硫のゴム組成物を成形せしめ、更にそれを加硫接着せしめる手法や、予め未加硫ゴム組成物の加硫成形により形成された複合体のゴム部分としての加硫ゴムの所定表面に、接着剤を塗布せしめた後、その塗布面上において、所定の樹脂を成形せしめて複合体の樹脂部分を形成すると同時に、それを加硫ゴムに接着せしめる手法が、ゴムと樹脂とを十分な接合力乃至は接着力をもって相互に接合・固着せしめることが出来るという理由から、従来より広く用いられてきている。

【0004】しかしながら、このようなゴム・樹脂複合体の形成手法では、通常、前記接着剤として、有機溶剤型のものが用いられることとなることから、かかる接着剤から生じる有機溶剤のガスによって、作業環境が著しく悪化し、それにより、作業者の安全性が大きく損なわれることとなったり、また、そのような接着剤を樹脂成形品の表面上において均一に塗布するには、接着剤の調製に際して、溶剤中における接着成分濃度について細

BR系ゴムを少なくとも含むゴム組成物を用いて得られた所望形状の加硫成形品の表面改質処理表面上に、所定のポリアミドが熔融状態にて接触せしめられて、それらゴムとポリアミドとが一体的に接合・固着されていることを特徴とするゴム・ポリアミド複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、ゴム・ポリアミド複合体及びその製造方法に係り、特に、ゴム・ポリアミド複合体を構

成するゴムとポリアミドとを、それらの間に接着剤を介在せしめることなく、強固に一体的に接合・固着することの出来る技術に関するものである。

【0005】このため、そのような問題に対処するべく、接着剤を使用することなく、ゴムと樹脂とを良好に接合せしめる各種の手法が、これまでに、明らかにされてきている。

【0006】例えば、欧州特許第344427号明細書においては、脂肪族のポリアミドを30重量%以上の割合において含む熱可塑性樹脂と、カルボキシル基を含有するゴム成分に、加硫剤としての過酸化物を所定量において配合せしめてなるゴム組成物とを、加硫接着により互いに接合せしめる手法が提案されている。また、特開平7-11013号公報においては、ポリアミドを30重量%以上の割合において含有する樹脂を用いて、樹脂成形品を形成する一方、各種ゴム成分に対して特定のシラン化合物と加硫剤としての過酸化物を配合せしめてなるゴム組成物（ゴムコンパウンド）を、先に得られた樹脂成形品に圧着せしめ、そして加硫接着せしめることにより、ゴム・ポリアミド複合体を形成する技術が明らかにされている。更に、特開平8-72203号公報には、所定の樹脂に対して適当な表面改質処理を施す一方、その処理表面上において、所定のゴム成分に、アルコキシシラン化合物を添加、配合せしめてなるゴム組成物の未加硫物を積層し、そして加硫せしめることにより、目的とするゴム・樹脂積層体を形成する手法が提案されている。

【0007】しかしながら、本発明者らが検討したところ、上記の明細書や公報に記載の手法にあっては、その何れもが、得られる複合体（積層体）において、ある程度の接合力を実現することは出来るものの、それは、実用上において、未だ充分であるとは言いがたいものであるという、知見を得たのである。

#### 【0008】

【解決課題】かかる状況下、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、ゴム材料の中でも、ブタジエンゴム、ブタジエンと他のモノマーとの共重合ゴム、又はブタジエンゴムの変性物（本明細書においては、これらのゴム材料をBR系ゴムと総称することとする）をゴム成分として含むゴム組成物を用いて、加硫ゴム成形品を形成すると共に、その得られたゴム成形品に対して、適当な表面改質処理を施した後に、かかるゴム成形品の処理表面に対して、熔融状態と為した所定のポリアミドを接触せしめることによって、そのポリアミドの硬化後において、それらポリアミドとゴム成形品とが高い接合力をもって接合・固着され得ることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0009】従って、本発明は、そのような知見に基づいて完成されたものであって、その解決課題とするところは、ゴムとポリアミドとが一体的に接合・固着せしめられてなるゴム・ポリアミド複合体の製造方法にして、ゴムとポリアミドとを、それらの間に接着剤を介在せしめることなく、互いに強固に接合・固着せしめることの出来る方法を提供することであり、また、本発明は、ゴムとポリアミドとが、接着剤を介することなく、強固に一体的に接合・固着されてなるゴム・ポリアミド複合体を提供することも、また、その解決課題としている。

#### 【0010】

【解決手段】そして、本発明にあっては、上記の如き課題を解決するために、ゴム成分として、ブタジエンゴム、ブタジエン共重合ゴム、又は変性ブタジエンゴムからなるBR系ゴムを少なくとも含むゴム組成物を用いて、所望形状の加硫成形品を得た後、表面改質処理を施し、更にその処理された表面に対して、所定のポリアミドを熔融状態にて接触せしめることにより、それらゴムとポリアミドとを一体的に接合・固着せしめることを特徴とするゴム・ポリアミド複合体の製造方法を、その要旨とするものである。

【0011】すなわち、このような本発明に従うゴム・ポリアミド複合体の製造方法にあっては、特定のゴム組成物、具体的には、ゴム成分としてBR系ゴムを少なくとも含有してなるゴム組成物を用いて、ゴム・ポリアミド複合体のゴム部分を与える加硫成形品を所望の形状において形成し、そして、その得られた加硫成形品の表面改質処理を実施した後において、かかる加硫成形品の処理表面に、熔融した状態のポリアミドを接触せしめるところに大きな特徴があるのであって、これにより、そのような操作後において硬化されるポリアミドと前記加硫成形品（ゴム）とにあっては、接着剤を何等介することなく、実用上有利な程度の接合力をもって、相互に接合・固着せしめられ得ることとなるのである。要するに、かかる本発明手法によれば、ゴムとポリアミドとが強固に一体的に接合・固着されてなるゴム・ポリアミド複合体を、作業環境の悪化や生産性の低下等を招来することなく、有利に且つ容易に製造することが出来るのである。

【0012】なお、かくの如き本発明に従うゴム・ポリアミド複合体の製造方法における好ましい態様によれば、前記ブタジエン共重合ゴムとして、SBR、NBR、ABR、又はPBRが有利に用いられ、或いはまた、前記変性ブタジエンゴムとしては、エポキシ若しくはエポキシ樹脂変性ポリブタジエン、マレイン酸若しくは無水マレイン酸変性ポリブタジエン、アクリル酸若しくはメタクリル酸変性ポリブタジエン、又はウレタン変性ポリブタジエンであることが、望ましい。

【0013】また、本発明に従う製造手法の他の好ましい態様の一つにおいては、前記ゴム組成物中のゴム成分として、前記BR系ゴムと共に、該BR系ゴム以外の他のゴム材料が組み合わされて、用いられることとなる。これによって、BR系ゴムに組み合わせるゴム材料の種類に応じた特性、機能を、ゴム・ポリアミド複合体を構成するゴムに対して、有利に付与することが出来るのである。

【0014】さらに、かかる本発明手法における別の好ましい態様の一つによれば、前記ブタジエンゴム、ブタジエン共重合ゴム、又は変性ブタジエンゴムからなるBR系ゴムは、前記ゴム成分の全量の1重量%以上の割合

において用いられるものであって、それにより、上述せる如き本発明の効果が、より一層効果的に奏され得ることとなる。

【0015】更にまた、本発明に従うゴム・ポリアミド複合体の製造手法における望ましい態様の一つによれば、前記加硫成形品の表面改質処理は、紫外線照射処理、プラズマ放電処理、コロナ放電処理、又はプラズマジェット処理であることが好ましく、これによって、かかる表面改質処理を、より一層容易に且つ一段と効果的に行なうことが可能となる。なお、本発明において、前記表面改質処理としての紫外線照射処理は、有利には、300nm以下のピーク波長を有する低圧紫外線ランプを用いて実施されることが望ましく、以て、処理効率や処理効果が大幅に向上せしめられ得るのである。

【0016】そして、本発明に従う製造手法の別の望ましい態様の一つによれば、前記加硫成形品の表面改質処理された表面上に、前記ポリアミド樹脂を射出成形せしめることによって、該加硫成形品の処理表面に対して、ポリアミドを接触せしめるようにする手法が、有利に採用される。このような本発明手法によれば、かかるポリアミドの射出成形と同時に、加硫成形品（ゴム）に対して予備圧縮を加えることが出来るのであり、従って、かくの如き手法にあっては、ゴム・樹脂複合型防振ゴム等の如き、ゴムにおいて、耐久性の向上を目的とした予備圧縮の必要とされるゴム・樹脂複合製品の製造において、特に有利に用いられ得るのである。

【0017】一方、本発明にあっては、ゴム成分として、ブタジエンゴム、ブタジエン共重合ゴム、又は変性ブタジエンゴムからなるBR系ゴムを少なくとも含むゴム組成物を用いて得られた所望形状の加硫成形品の表面改質処理表面上に、所定のポリアミドが熔融状態にて接触せしめられて、それらゴムとポリアミドとが一体的に接合・固着されていることを特徴とするゴム・ポリアミド複合体も、また、その要旨とするものである。

【0018】この本発明に従うゴム・ポリアミド複合体にあっては、ゴムとポリアミドとが一体的に接合・固着された構造をもって構成されるものであるが、本発明では、そのゴムが、ゴム成分としてBR系ゴムを少なくとも含むゴム組成物を用いて形成された加硫成形品にて構成されていると共に、前記ポリアミドが、そのような加

うゴム・ポリアミド複合体の基本的な積層構造の構成が、図1に示されているが、そこでは、ゴム・ポリアミド複合体2は、ゴム成分として、BR系ゴムを少なくとも含むゴム組成物にて形成された加硫ゴム成形体4と、所定のポリアミドからなるポリアミド成形体6とが、一体的に接合されて固着せしめられた構造をもって形成されている。そして、本発明にあっては、そのようなゴム・ポリアミド複合体2の形成手法に、大きな特徴を有しているのである。

【0020】すなわち、本発明においては、(A) 先ず、BR系ゴムを必須のゴム成分として配合せしめてなるゴム組成物を用いて、その成形・加硫操作により、所望の形状の加硫ゴム成形体4を形成し、(B) 次いで、かくして得られた加硫ゴム成形体4に対して、適当な表面改質処理を施した後、(C) その改質処理の施された加硫ゴム成形体4の処理表面8に対して、所定のポリアミドを熔融状態において接触せしめ、そしてそれを硬化させることにより、該処理表面8上に所望形状のポリアミド成形体6を形成せしめることによって、加硫ゴム成形体4とポリアミド成形体6とが一体的に接合・固着されてなる、目的とするゴム・ポリアミド複合体2が形成されるのである。

【0021】なお、このような本発明における加硫ゴム成形体4とポリアミド成形体6との固着メカニズムについては、未だ充分に明らかにされてはいないのであるが、本発明に従って、上記せる如き(A)、(B)、

(C)の操作を順に実施することにより、目的とするゴム・ポリアミド複合体2を形成するにすれば、加硫ゴム成形体4とポリアミド成形体6とを、接着剤を何等使用することなく、高い接合力をもって強固に相互固着せしめ得ることは、紛れもない事実であり、従って、そのようにして比較的容易に得られるゴム・ポリアミド複合体2にあっては、その形状を適宜に設定することにより、例えば、ゴム・樹脂複合型の防振ゴムやゴム・樹脂複合ホース、ゴムホースと樹脂コネクタ、若しくは樹脂ホースとゴムジョイントとの一体複合製品の他、携帯電話の如き電化製品等に用いられる防水性を備えた筐体部分等として、有利に用いられ得るのである。

【0022】ところで、このような本発明に従うゴム・ポリアミド複合体2を構成する加硫ゴム成形体4は、前

において接触せしめられ、以て接合・固着されているという格別顕著な特徴によって、それらゴムとポリアミドとが、接着剤を何等介することなく、互いに強固に接合・固着され得たものとなっているのであり、従って、このような本発明製品にあっては、防振ゴムやホース、電化製品用の筐体等の各種の分野において、有利に用いられ得るのである。

【0019】

【発明の実施の形態】ところで、上述の如き本発明に従

性ブタジエンゴム（変性BR）のうちの1種又は2種以上を、少なくとも配合せしめてなるゴム組成物を用いて、形成されるものである。

【0023】ここにおいて、かかるゴム組成物を構成する必須のゴム成分としてのBR系ゴムのうち、BRとしては、ブタジエンの乳化重合や、適当な触媒を用いた溶液重合により形成されるポリブタジエンや、アニオンリビング重合や配位重合等により、2000～4000の

平均分子量をもって形成される液状ポリブタジエン等の公知の各種のものが有利に用いられる。なお、かかる液状のBRとしては、ポリマー末端に官能基を持たないものの他、片末端或いは両末端に、カルボキシル基や水酸基、アリル基等の官能基を有するものであっても何等問題はない。

【0024】一方、前記ブタジエン共重合ゴムとは、ブタジエンと、それと共重合可能な単量体とを共重合せしめることにより得られる各種エラストマーを意図するものであるが、その代表的なものとしては、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ニトリルゴム(NBR)、アクリレート・ブタジエンゴム(ABR)、ピリジン・ブタジエンゴム(PBR)等を例示することが出来る。なお、それらは、固形ゴム又は液状ゴムの何れであっても良く、また、それらが液状ゴムである場合には、ポリマー末端に官能基を有しないものであっても、或いは、片末端若しくは両末端に、カルボキシル基や水酸基、ビニル基、アミノ基等の官能基を持つものであっても、何等差し支えない。

【0025】また、上記において、変性BRとしては、従来からエラストマーの変性方法として知られている各種手法を用いて、前記せる如きBR(ポリブタジエン)を変性せしめてなるものの何れもが採用され得、その具体的なものとしては、エポキシ若しくはエポキシ樹脂変性ポリブタジエン、マレイン酸若しくは無水マレイン酸変性ポリブタジエン、アクリル酸若しくはメタクリル酸変性ポリブタジエン、ウレタン変性ポリブタジエン等の他、それらを更に変性せしめてなるエラストマー、例えば、無水マレイン酸変性ポリブタジエンの半エステル化合物やイミド化合物、エポキシ変性ポリブタジエンのアミン化合物等を挙げることが出来る。

【0026】なお、本発明においては、ゴム組成物に配合されるゴム成分として、上記せる如きBR系ゴムのみを用いることも可能であるが、BR系ゴムと、それ以外の公知の各種のゴム材料とを組み合わせ用いて、それらをゴム成分としてゴム組成物中に配合せしめるようにしても、何等差し支えないのであって、これにより、その併用されるゴム材料の種類に応じた特性、機能を、加硫ゴム成形体4において、有利に発現させることが出来るのである。例えば、そのようなゴム材料として天然ゴム(NR)を用いることによって、加硫ゴム成形体4に、強度等の機械的特性や耐久疲労性、ばね特性等を効果的に付与することが出来、また、エチレンプロピレンゴム(EPR)を採用することにより、加硫ゴム成形体4において、良好な耐候性や耐熱性等を実現することが出来るのである。

【0027】また、かくの如く、BR系ゴムとその他のゴム材料とを組み合わせたものを、ゴム組成物におけるゴム成分として採用する場合において、それらの組み合わせ比率(ブレンド比)は、通常、使用するゴム種等を

考慮して、適宜に設定されるものであるが、一般に、BR系ゴムとその他のゴム材料にあつては、それらよりなるゴム成分の全量に対して、BR系ゴムが、1重量%以上の割合となるように、好ましくは、BR系ゴムが上記変性BRであれば、2重量%以上、BR系ゴムが該変性BR以外の場合には、5重量%以上の割合となるように組み合わせられて、用いられることとなる。ただし、ゴム成分中におけるBR系ゴムの量が少なくなり過ぎると、前述せる如き本発明の効果が、十分に奏され得なくなるからである。

【0028】さらに、本発明に従うゴム組成物においては、このようなゴム成分の他にも、必要に応じて、公知の各種のゴム用配合剤、例えば、加硫剤や加硫促進剤、加硫促進助剤、カーボンブラック等の補強剤、オイル等の軟化剤、可塑剤、老化防止剤、安定剤、難燃剤等を、通常の量的範囲において適宜に配合せしめても、何等差し支えない。なお、そのような配合剤のうち、加硫剤としては、上記ゴム成分を与えるBR系ゴム等の種類に応じて、公知の各種の加硫剤の中から適宜なものが選定、使用されることとなるが、一般には、硫黄、過酸化物、キノンジオキシム、塩素化合物やポリイソシアナート等が用いられる。

【0029】そして、本発明にあつては、前記操作(A)として、上述の如くして調製されたゴム組成物の未加硫物を用いて、それを所望の形状となるように成形せしめる一方、加硫せしめることにより、加硫ゴム成形体4が形成されることとなる。なお、そのような加硫ゴム成形体4の形成に際して用いられるゴム組成物の成形、加硫方法としては、一般的なゴムの加工において用いられている各種の手法が適宜に採用され得、例えば、押出成形やカレンダー加工等によりゴム組成物を成形せしめた後、時間をおいて又は連続して、かかるゴム組成物を直接加硫、間接加硫、かん加硫、放射線加硫等により加硫せしめる手法や、圧縮成形加硫、トランスファー成形加硫、射出成形加硫の如きプレス加硫手法等が、有利に用いられる。また、ゴム組成物の加硫時における温度、時間等の加硫条件としては、対象とするゴム組成物の配合組成等を加味して、適宜に設定される。

【0030】次いで、本発明においては、前記の操作(B)に従って、上記で得られた加硫ゴム成形体4の外表面に対する表面改質処理が、実施されるのである。

【0031】ここにおいて、かかる表面改質処理は、加硫ゴム成形体4における、少なくとも前記ポリアミド成形体6が接触せしめられる表面(8)に対して施されるものであって、従来よりエラストマーや樹脂といった高分子化合物の表面を改質せしめるに際して一般的に用いられている各種の手法にて、有利に行なわれ得るものであるが、本発明においては、特に、紫外線照射処理、プラズマ放電処理、コロナ放電処理、又はプラズマジェット処理によって、加硫ゴム成形体4の表面を改質せしめ

10

20

30

40

50

ることが好ましく、これにより、高い改質効果を有利に且つ容易に得ることが出来るのである。

【0032】なお、そのような表面改質処理として採用される紫外線照射処理は、従来と同様に、水銀ランプ、ハロゲンランプ、エキシマランプ、エキシマレーザ等の紫外線を発し得る光源を備えた紫外線照射装置乃至は露光器を用いて、空気中において、或いは窒素ガス等の所定ガス雰囲気下において実施されるものであるが、有利には、紫外線照射装置（露光器）として、300nm以下のピーク波長を持つ紫外線を放射し得る低圧紫外線ランプを備えてなるものを用いて、加硫ゴム成形体4の処理を行なうことが、推奨されるのである。一般に、紫外線の波長が低ければ低い程、そのエネルギーが高くなることは、よく知られているところであり、従って、前記せる如きピーク波長を有する紫外線にて処理を行なえば、その処理効率や処理効果の大幅な向上が、有利に達成され得るからである。なお、このような紫外線照射処理における処理時間や温度、紫外線の強度、光源から加硫ゴム成形体4表面までの距離等の処理条件については、光源の種類に応じて、ゴム・ポリアミド複合体2に要求される接合性の程度、加硫ゴム成形体4を構成するゴム組成物の配合組成等を加味しつつ、通常の範囲内で、適宜に設定されることとなる。

【0033】また、前記プラズマ放電処理又はコロナ放電処理による加硫ゴム成形体4の表面改質処理に際しては、一般に、適当な放電処理装置を用いて、所定の気体雰囲気下、電極間においてプラズマ放電乃至はコロナ放電を発生させることによって、加硫ゴム成形体4の外表面を改質せしめる手法が、採用されるのであるが、これらの放電処理において、放電時間や放電に要する電力値（出力）等の処理条件は、採用する放電の種類に応じ、ゴム・ポリアミド複合体2に求められる接合性の程度、加硫ゴム成形体4を構成するゴム組成物の配合組成、用いる気体の種類等を考慮して、適宜に設定されることとなる。なお、このような放電処理において使用する気体としては、コロナ放電処理では、それが、大気圧下又は減圧下の何れにおいても実施され得るものであることから、空気、酸素ガス、窒素ガスの他、アルゴンガス等の不活性ガス等を用いることが出来る一方、プラズマ放電処理にあつては、通常、それが低圧雰囲気下で行なわれ

て、ノズルよりジェット状に噴射せしめ得るようにした公知の各種のプラズマジェット処理装置を用いて、そのノズルより噴射されたプラズマジェットを加硫ゴム成形体4の表面に吹き付けることにより、実施されるものである。そして、このようなプラズマジェット処理において使用される気体としては、空気、酸素ガス、窒素ガス、不活性ガス等を挙げることが出来、それらの中から、使用するプラズマジェット処理装置の種類等に応じて、適切なものが選定されることとなり、また、その処理条件としては、用いるプラズマジェット処理装置や気体の種類の他に、求められる接合性の程度、加硫ゴム成形体4を構成するゴム組成物の配合組成等に応じて、適宜に設定される。

【0035】そして、本発明においては、上記に例示したものの中でも、好適には、空気中での処理が可能な紫外線照射処理、コロナ放電処理、又はプラズマジェット処理により、更に好適には、紫外線照射処理により、加硫ゴム成形体4の表面改質を行なうことが望ましく、これによって、生産性の大幅な向上と低コスト化とが有利に図られ得るのである。

【0036】一方、本発明に係るゴム・ポリアミド複合体2を構成するポリアミド成形体6は、前記操作（C）に従って、上述の如くして改質せしめられた加硫ゴム成形体4の処理表面8に対して、熔融状態と為した所定のポリアミドを接触せしめて、硬化させることにより形成されるものであるが、本発明において、そのようなポリアミド成形体6を与える前記ポリアミドとしては、アミド結合（-CONH-）を繰り返し単位に持つ公知の各種のポリマーの中から、複合体2の用途に応じて、適宜なものが選定されて、単独で若しくは複数を組み合わせで用いられることとなるのである。

【0037】なお、かかるポリアミドとして採用されるポリマーとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 3-又は1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（p-アミノシクロヘキシルメタン）、m-又はp-キシリレンジアミン等の如き脂肪族、脂環族又は芳香族ジアミンと、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレ

て、真空容器とそれの内部に電極を有してなるものを用いて、その真空容器内を減圧せしめた後に、かかる容器内に所定気体を注入、充填した状態で実施されることとなるところから、一般に、そのような真空容器内に充填する気体としては、酸素ガス、窒素ガス、不活性ガス等が用いられることとなる。

【0034】さらに、前記表面改質処理としてのプラズマジェット処理は、放電等を利用して、所定の気体を電離・プラズマ化せしめつつ、かかるプラズマを加速し

り得られるポリマー；6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸の如きアミノカルボン酸の重縮合により得られる結晶性乃至は非結晶性ポリマー；ε-カプロラクタム、ω-ドデカラクタム等のラクタムの開環重合により得られるポリマー；共重合ポリアミド等が挙げられ、また、その具体的なものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12や、



芳香族ナイロン、非晶質ナイロン等を例示することが出来る。また、この種のポリアミドに対して、それ以外の公知の各種樹脂材料を配合せしめることも可能であり、更に、ポリアミドには、従来よりポリアミドの添加剤として知られているガラス繊維等を、適宜に配合することも出来る。

【0038】そして、このようなポリアミドを用いて、目的とする形状のポリアミド成形体6を形成するに際しては、例えば、加硫ゴム成形体4の処理表面8上に、加熱により熔融せしめたポリアミドを射出し、或いは押出して、その熔融状態とされたポリアミドを該処理表面8に接触せしめる一方、所望の形状に成形せしめる手法の他、先ず、上記のポリアミドを用いて、目的とするポリアミド成形体6と略同形状のポリアミド成形物を、各種成形手法により形成せしめた後、その得られたポリアミド成形物の、少なくとも加硫ゴム成形体4に接触させる面を加熱し、熔融せしめて、かかる成形物を加硫ゴム成形体4の処理表面8上に重ね合わせ、更に必要に応じてプレスせしめる手法等を用いて、行なうことが出来る。従って、そのような成形操作の後、ポリアミド(成形物)を冷却により硬化させることによって、目的とするポリアミド成形体6が形成され、以て、かかるポリアミド成形体6と加硫ゴム成形体4とが一体的に接合・固着されてなるゴム・ポリアミド複合体2が、形成されることとなるのである。

【0039】なお、本発明においては、上記したポリアミド成形体6の形成手法の中でも、加硫ゴム成形体4の処理表面8上において、ポリアミドを射出成形せしめる手法の採用が、特に推奨されるのである。かくの如く、ポリアミド成形体6の形成に射出成形を利用すれば、熔融したポリアミドを加硫ゴム成形体4の処理表面8に接触させると同時に、かかるポリアミドを成形することが出来ると共に、射出圧力に基づいて、加硫ゴム成形体4に予備圧縮を加えることも出来るという利点があるのであって、それ故に、このような手法にあっては、ゴムの耐久性を上げるための予備圧縮が必要とされるゴム・樹脂複合型防振ゴム等としてのゴム・ポリアミド複合体(2)の製造において、特に好適に採用され得るのである。

【0040】従って、上述の如くして得られるゴム・ポリアミド複合体2にあっては、加硫ゴム成形体4とポリアミド成形体6とが、実用上充分となる接合力をもって、強固に接合・固着され得たものとなるのであるが、そのような接合性は、加硫ゴム成形体4とポリアミド成形体6との間の接合界面に、接着剤を何等介在せしめることなく実現され得るものであるところから、このような本発明に従うゴム・ポリアミド複合体2の製造においては、作業環境が悪化して、作業者の安全性が損なわれるようなことが効果的に阻止乃至は解消され得ると共に、良好な生産性も、また、有利に実現することが出来

るのである。

【0041】なお、本発明に従うゴム・ポリアミド複合体は、図1に示される如き形状のものに限定されるものではなく、その用途に応じて、それを構成するゴム(加硫ゴム成形体4)及びポリアミド(ポリアミド成形体6)の形状を適宜に設定することにより、種々なる形状をもって形成され得るものであって、それ故に、かかる本発明製品にあっては、上記に例示したゴム・樹脂複合型防振ゴムを始めとする各種ゴム・樹脂複合製品として、有利に用いられ得るのである。

【0042】

【実施例】以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0043】先ず、下記表1～表3に示される各種配合組成に従って、未加硫のゴム組成物(No. 1～18)をそれぞれ調製、準備した。なお、かかるゴム組成物の調製に際して、ゴム成分としては、ブタジエンゴム(BR)、天然ゴム(NR)、ニトリルゴム(NBR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、エポキシ変性ポリブタジエン(ダイセル化学工業株式会社製エポリドP B3600)、マレイン酸変性ポリブタジエン(日本曹達株式会社製 NISSO-PB BN-1015)、メタクリル酸変性ポリブタジエン(米国: RICON RESINS社製 Ricacryl 3500)、又はエチレンプロピレンジエン三次元共重合ゴム(EPDM)を用いた。また、加硫剤としては、硫黄、又は過酸化物たるジクミルパーオキシドを用いる一方、加硫促進剤として、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(CBS)、ベンゾチアゾリルジスルフィド(MBTS)、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)を用い、更に加硫促進助剤としては、亜鉛華及びステアリン酸を用いた。更にまた、補強剤、軟化剤、及び可塑剤として、それぞれ、カーボンブラック、アロマ系オイル乃至はパラフィン系オイル、及びジオクチルフタレート(DOP)を使用した。

【0044】次いで、ゴムとポリアミドとの接合性試験を行なうために、上記で得られた各種ゴム組成物(No. 1～18)に対応したゴム・ポリアミド複合体を、それぞれ作製した。

【0045】具体的には、先ず、各ゴム・ポリアミド複合体のゴム部分を与える加硫成形ゴムを、No. 1～18の各未加硫ゴム組成物を用いて、そのそれぞれを所定の円盤形状を有する金型内に導入し、そしてプレス加硫せ

しめることにより、直径：3.6mmφ及び厚さ：6mmの円盤形状をもって、形成した。なお、上記プレス加硫に際し、その加硫条件としては、No. 9～14及び16～18のゴム組成物については、170℃×30分の条件を採用する一方、それ以外のゴム組成物については、160℃×20分の条件を採用した。

【0046】次に、その得られた各加硫成形ゴム（No. 1～18）に対して、下記表1～3に示される如く、以下の処理方法a, b, cの何れかに従って、表面改質処理を施した。

【0047】・処理方法a：紫外線照射処理

254nmのピーク波長を有する低圧紫外線ランプを備えた紫外線照射装置（センエン지니어リング株式会社製フォト・サーフェイス・プロセッサ）を用いて、その照射装置におけるランプから2cm離れた位置に、処理対象の加硫成形ゴムを配置せしめた後、空気雰囲気下において、3分間の紫外線照射処理を行なった。

【0048】・処理方法b：プラズマ放電処理

ガラス製の真空容器内に平行平板電極（直径：150mmφ、電極間距離：55mm）を備えてなるプラズマ放電処理装置（日本アイ・ティ・エフ株式会社製）を用いて、その真空容器内における電極間の略中央となる位置に、処理すべき加硫成形ゴムを配置せしめた後、該真空容器内を減圧せしめる一方、かかる容器内にアルゴンガスを注入、充填せしめることにより、容器内圧力を約67Paと為した状態において、周波数：13.56MHz及び出力：100Wの処理条件を採用して、1分間、プラズマ放電処理を実施した。

【0049】・処理方法c：コロナ放電処理

電極間距離が10mmのワイヤー電極を有するコロナ放電処理装置（デンマーク：TANTEC社製）を用いて、かかる処理装置の電極間の略中央となる位置に処理対象たる加硫成形ゴムを配置せしめた状態において、空気雰囲気下、出力：850Wの条件を採用して、そのゴムに1分間のコロナ放電処理を施した。

【0050】そして、このようにして表面改質処理の施されたNo. 1～18の加硫成形ゴム上に、ポリアミドと

してのナイロン66（宇部興産株式会社製 2020GC6）を溶融して、射出成形せしめることにより、図2の（a）に示される如き、ゴム（12）の両面全体に対して、互いに同一形状とされた一対のポリアミド（14, 14）が一体的に接合・固着されてなる略円柱形状のゴム・ポリアミド複合体（No. 1～18）を作製した。ここで、No. 1～7及びNo. 9～17に係るゴム・ポリアミド複合体は、本発明に従って作製されたものである。

【0051】そして、こうして得られた各種ゴム・ポリアミド複合体を用いて、接合性試験を行なった。この接合性試験においては、先ず、図2の（b）に示されるように、引張試験機（東洋精機株式会社製オートグラフ）に設けられた一対のチャック（16, 16）に、ゴム・ポリアミド複合体におけるポリアミド部分（14, 14）を固定した後、常温下において、下側チャックを位置固定せしめつつ、上側チャックを、毎分50mmの速度において下側チャックから隔離する方向（図中、矢印方向）に変位させることにより、ゴム・ポリアミド複合体に引張力を作用せしめて、その時に要した引張力

10 [N]を測定し、そしてその測定値の最大値（F [N]）を求めて、それより、接合力（T [MPa]）を、次式： $T = F / A$ （但し、 $A$  [mm<sup>2</sup>]は、ゴムの一方の面におけるポリアミドとの接合面積である）に従って算出し、その結果を下記表1～3において示した。なお、この引張操作は、ゴムが破断する、若しくはゴムとポリアミドとが接合界面において剥離するまで行なった。また、下記表1～3において、前記接合力と共に併せ示した破壊状態とは、上述の引張操作を実施することにより生じた、「ゴムにおける破断」及び「ゴムとポリアミドとの接合界面における剥離」によるゴム・ポリアミド複合体の破壊状況のうち、「ゴムにおける破断」の占める割合〔%〕を示すものであって、例えば、それが100%であるということは、ゴムとポリアミドとの接合界面における剥離が何等発生しなかったものと、解することが出来る。

【0052】

〔表1〕

No.		1	2	3	4	5	6	7	8
配 合 組 成 入 重 量 部 V	BR	100	100	100	50	5	—	—	—
	NR	—	—	—	50	95	—	—	100
	NBR	—	—	—	—	—	100	—	—
	SBR	—	—	—	—	—	—	100	—
	硫黄	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	1.5	2	3.5
	CBS	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	—	—	1
	MBTS	—	—	—	—	—	1.5	1.5	—
	亜鉛華	10	10	10	10	10	5	5	5
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	2	2
	カーボンブラック	40	40	40	40	40	65	45	50
	アロマ系オイル	10	10	10	10	10	—	5	—
	パラフィン系 オイル	—	—	—	—	—	—	—	5
	DOP	—	—	—	—	—	15	—	—
表面改質処理方法		a	b	c	a	a	a	a	a
接 合 性 試 験	接合力 〔MPa〕	6.5	6.4	6.3	6.6	6.8	7.5	8.1	0
	破壊状態 〔%〕	100	100	100	100	100	100	100	0

[表2]

No.		9	10	11	12	13	14	15
配 合 組 成 ハ 重 量 部 分	エポキシ変性 ポリブタジエン	2	5	10	10	10	10	10
	EPDM	98	95	90	90	90	90	—
	NR	—	—	—	—	—	—	90
	過酸化物	2	2	2	2	2	—	—
	硫黄	—	—	—	—	—	2	3.5
	TMTD	—	—	—	—	—	1	—
	MBT	—	—	—	—	—	0.5	—
	CBS	—	—	—	—	—	—	1
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	2
	カーボンブラック	50	50	50	50	50	50	50
	パラフィン系 オイル	16	16	16	16	16	16	5
表面改質処理方法		a	a	a	b	c	a	a
接 合 性 試 験	接合力 [MPa]	4.5	4.5	4.3	4.4	4.3	5.2	6.1
	破壊状態 [%]	100	100	100	100	100	100	100

〔表3〕

No.		16	17	18
配 合 組 成 部 分	マレイン酸変性 ポリブタジエン	10	—	—
	メタクリル酸変性 ポリブタジエン	—	10	—
	EPDM	90	90	100
	過酸化物	2	2	2
	亜鉛華	5	5	5
	ステアリン酸	1	1	1
	カーボンブラック	50	50	50
	パラフィン系 オイル	16	16	16
表面改質処理方法		a	a	a
接 合 性 試 験	接合力 〔MPa〕	4.5	4.2	0
	破壊状態 〔%〕	100	100	0

【0055】上記表1～表3の結果からも明らかなように、本発明に従うNo. 1～7及び9～17の各ゴム・ポリアミド複合体にあっては、その何れも、ゴムとポリアミドとの間において、高い接合力が実現され得て、それらゴムとポリアミドとが互いに、非常に剥離され難いものとなっていることが、認められる。これに対して、No. 8及びNo. 18に係るゴム・ポリアミド複合体にあっては、双方とも、そのゴム部分が、BR系ゴムを何等含有しないゴム組成物を用いて形成されているところから、ゴムとポリアミドとの接合性において、極めて悪いものとなっていることが分かる。

【0056】

【発明の効果】以上の説明より明かなように、本発明に従うゴム・ポリアミド複合体の製造方法にあっては、ゴムとポリアミドとを、それらの間に接着剤を何等介在せしめることなく、実用の上で有効な高い接合力をもって、相互に固着せしめることが出来るという特徴を発揮し得るものであって、従って、このような本発明手法によれば、ゴムとポリアミドとが強固に一体的に接合・固

着されてなるゴム・ポリアミド複合体を、有利に且つ容易に製造することが出来るのである。

【0057】また、本発明に従うゴム・ポリアミド複合体にあっては、ゴムとポリアミドとの接合界面において、優れた接合性を実現し得るものなのであって、それ故に、このような本発明製品は、防振ゴムやホース、電化製品用筐体等の各種の分野において、有利に用いられ得るのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従うゴム・ポリアミド複合体の基本的な積層構造の構成を示す断面説明図である。

【図2】(a)は、実施例において作製したゴム・ポリアミド複合体を示す断面説明図であり、(b)は、(a)に示されるゴム・ポリアミド複合体を、実施例で用いた引張試験機のチャックに固定した状態を示す断面説明図である。

【符号の説明】

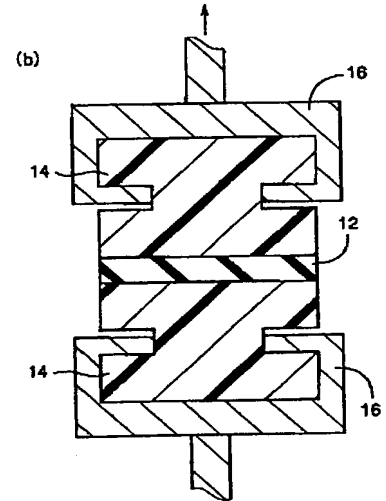
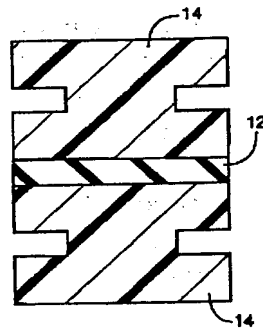
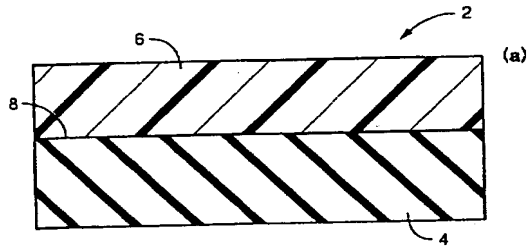
2 ゴム・ポリアミド複合体  
4 加硫ゴム成形体

6 ポリアミド成形体

8 処理表面

【図1】

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 J 7/00

3 0 6

C 0 8 J 7/00

3 0 6

C 0 8 L 9/02

C 0 8 L 9/02

(72) 発明者 伊藤 弘昭

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 田口 武彦

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

F ターム (参考) 4F070 AA06 AA07 AA08 AA09 AB02  
AB03 AB05 AC04 AC05 AC13  
AC40 AC43 AC50 AC56 AC65  
AC94 AE01 AE02 AE08 GA06  
GB07 GC02  
4F073 AA01 BA04 BA29 BB02 CA01  
CA21 CA45  
4F100 AK07A AK07J AK24A AK25A  
AK25J AK27A AK27J AK29A  
AK29J AK46B AK51A AK53A  
AK73A AL01A AL05A AL06A  
AL07A AN02A BA02 DA11  
EC032 EH362 EJ541 EJ551

JK06 Y100A

4J002 AC021 AC031 AC071 AC081  
AC111 CL012 CL032 CL052  
DA046 EK006 ES016 FD146  
FD157 GL00 GT00